

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039340  
 (43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl. C08G 18/44  
 C08G 18/08  
 C08G 18/10  
 // C09D175/04  
 C09J175/04

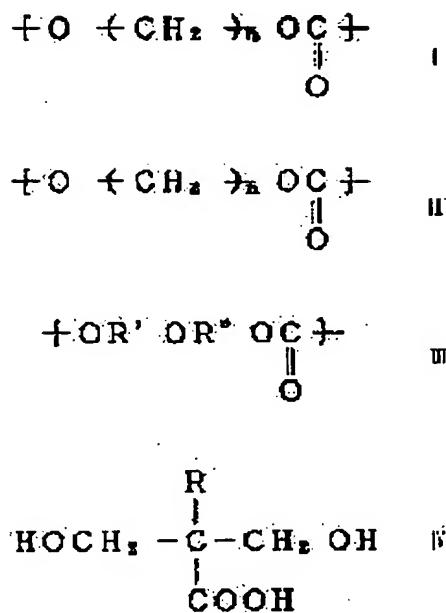
(21)Application number : 03-196536 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
 (22)Date of filing : 06.08.1991 (72)Inventor : KOYAMA MASAOKI  
 HANDA SHOICHI

## (54) POLYURETHANE EMULSION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyurethane emulsion having an improved durability by emulsifying a urethane prepolymer obtd. from an org. diisocyanate, a polycarbonate diol, and a specific compd. in water and converting the prepolymer into a high-molecular compd. using a chain extender.

CONSTITUTION: An amorphous polycarbonate diol consisting of repeating units of formulas I, II, and III (wherein (m) and (n) are each 4-6 provided that they are different; and R and R' are each 2-6C alkylene) in a ratio of the amt. of units of formula I to that of formula II of (1:9) to (9:1) and in a ratio of the amt. of units of formula III to the total amt. of those units of 0-0.1, an org. diisocyanate, and a compd. of formula IV (wherein R is 1-3C alkyl) having one hydrophilic center and at least two isocyanate-reactive groups (e.g. 2,2-dimethylolpropionic acid) are dissolved in an org. solvent (e.g. toluene) and thermally reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. To the prepolymer is added an aq. soln. of a chain extender (e.g. ethylenediamine), and the prepolymer and the extender are thermally reacted to give the objective polyurethane emulsion excellent in durability.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.1998  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3201532  
 [Date of registration] 22.06.2001  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

23.03.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39340

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/44	NDW	8620-4 J		
18/08	N F S	8620-4 J		
18/10	N F T	8620-4 J		
// C 09 D 175/04	P H Q	8620-4 J		
C 09 J 175/04	J F B	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-196536

(22)出願日 平成3年(1991)8月6日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 小山 正興

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 半田 正一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

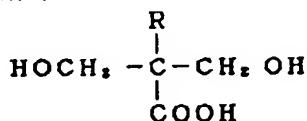
(74)代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 ポリウレタンエマルジョン

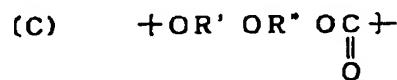
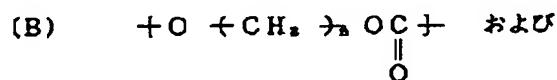
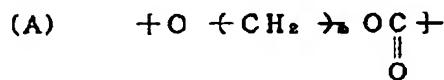
(57)【要約】 (修正有)

【目的】耐加水分解性、耐久性、柔軟性特に低温風合性に優る皮膜を与えるポリウレタンエマルジョンの提供。

【構成】(1)有機ジイソシアネート(例、2,4-トリアレンジイソシアネート)、(2)非晶性ポリカーボネートジオール、(3)1ヶの親水性中心と少なくとも2ヶのイソシアネートと反応性の基を有する化合物(例、下式の化合物)、



(式中、Rは1~3個の炭素原子を有するアルキル基)からなるウレタンプレポリマーと鎖延長剤との反応生成物。(2)としては、繰り返し単位が下記(A), (B), (C)式からなり、AとBの割合が9:1~1:9で、A, B, Cの総量に対して、Cの合計が0~10%である(但し、%および割合は、繰り返し単位の個数)脂肪族ポリカーボネートジオールが好ましい。



(m, nは4~6の整数でm≠n, R', R''は炭素数が2~6のアルキレン)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 有機ジイソシアネート、(2) 非晶性ポリカーボネートジオール、および(3) 1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基を有する化合物からなるウレタンプレポリマーと鎖延長剤との反応生成物からなることを特徴とするポリウレタンエマルジョン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

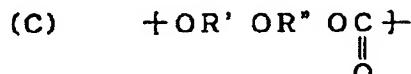
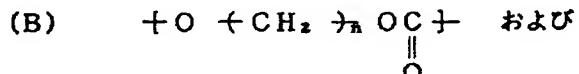
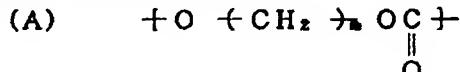
【産業上の利用分野】本発明は、耐加水分解性、耐久性、柔軟性特に低温風合性に優れたポリウレタンエマルジョンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリウレタンエマルジョンは、耐摩耗性、接着性、非粘着性、ゴム弾性を有する塗膜を与える事から、塗料あるいは接着剤、コーティング剤の用途に多く用いられている。しかしながら溶剤系のポリウレタン樹脂から得られる特性と比較して、エマルジョンから得られる塗膜の物性は、皮膜強度なかでも耐水性の点でかなり劣るものであった。特にポリエステルジオールを用いたポリウレタンエマルジョンの場合、成膜フィルムの耐加水分解性が不良であるばかりではなく、エマルジョンの貯蔵中に分子量が低下するといった問題も実際に発生している。またポリエーテルジオールを用いた場合には耐熱性が不足して満足する物性が得られない、あるいは人工皮革に適用した場合には耐摩耗性が充分に得られないといった問題があり、これらの改良が長い間望まれていた。最近になりポリカーボネートジオールが出現し、耐加水分解性、耐熱性、耐摩耗性といった今までの問題点が解決され、物性の向上が図られた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のポリカ\*



(m, nは4~6の整数でm≠n、R'、R''は炭素数  
が2~6のアルキレン)

【0008】本発明に用いる有機ジイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートおよびその混合物

2

\*一ポネートジオールは結晶性であり、これを用いたポリウレタンエマルジョンから得られるフィルムは、柔軟な風合、なかでも低温での風合いに劣るため改良が望まれていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の従来技術の問題点を克服し、実用した場合に良好な成膜性を有し、耐加水分解性、耐久性、耐熱性、耐摩耗性を有し、良好な風合い特に低温での柔軟性に優るコーティング剤、接着剤、塗料用組成物として有用なポリウレタンエマルジョンを提供する事を目的とし、鋭意検討した結果、非晶性ポリカーボネートジオールを用いたポリウレタンエマルジョンが良好である事を見出し、本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明は、(1) 有機ジイソシアネート、(2) 非晶性ポリカーボネートジオール、および(3) 1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネートと反応性の基を有する化合物からなるウレタンプレポリマーと鎖延長剤との反応生成物からなることを特徴とするポリウレタンエマルジョンである。以下に本発明を説明する。

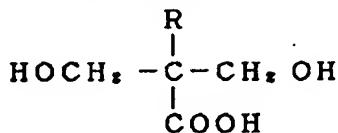
【0006】本発明に用いる非晶性ポリカーボネートジオールとしては、常温で粘ちうな液体であるものが挙げられる、なかでも脂肪族のポリカーボネートジオールが、さらに好ましくは、繰り返し単位が、(A)、(B) (C)式からなり、AとBの割合が9:1~1:9で、A、B、Cの総量に対して、Cの一種または二種以上の合計が0~10%である(但し、該%および割合は、繰り返し単位の個数を示す。) 脂肪族ポリカーボネートジオールが好ましい。

## 【0007】

## 【化1】

(TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート(NDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフ

3  
エニレンジイソシアネート(TODI)、粗製TODI、  
ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、粗製MD  
I等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシア  
ネート(XDI)、フェニレンジイソシアネート等の芳  
香脂環族ジイソシアネート、さらには4, 4'-メチレ  
ンビスシクロヘキシルジイソシアネート(水添MD  
I)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イ  
ソフォロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキ\*



(式中、Rは1~3個の炭素原子を有するアルキル基)

[0011]で現されるジオール、例えば、2, 2-ジメチルロールプロピオン酸、2, 2-ジメチルロール酔酸および2, 2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。またジアミノカルボン酸類例えば、リシン、シスチンおよび3, 5-アミノカルボン酸等が挙げられる。これらを実際に用いる場合には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブロビルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等で中和して用いる。当然のことながら、適当な界面活性剤、例えば、高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪アルコール、硫酸エステル、スルфон酸高級アルキル、スルファン酸アルキルアリール、スルファン化ひまし油、スルフォこはく酸エステル等に代表されるアニオン性界面活性剤あるいは、エチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコールまたはフェノール類との公知の反応生成物に代表されるノニオン性界面活性剤等を併用して乳化安定性を保持してもよい。

[0012]本発明に用いる鎖延長剤としては、エチレングリコール、1, 4-ブantanジオール等の短鎖ジオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、イソフォロンジアミン等の各種ジアミンおよび水等が挙げられる。

[0013]本発明のポリウレタンエマルジョンは、例えば、有機ジイソシアネート、非晶性ポリカーボネートジオールおよび1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネートと反応性の基とを有する化合物とを反応させ、NCO末端のウレタンプレポリマーを得る。反応はアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、ジオキサンジメチルホルムアミド、N-メチルビロリドン、テトラヒドロフラン等のイソシアネートに対して不活性な有機溶媒を用いることができる。次に、得られたプレポリマーを必要ならば中和した後、水中に乳化分散させ、鎖延

\*サンジイソシアネート(水添XDI)等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

[0009]また、1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基とを有する化合物としては、下記式

[0010]

[化2]

長剤で高分子量化する。溶剤を用いてプレポリマー反応を行った場合は、例えば、鎖延長反応が終えてから減圧蒸留等の方法で除去する必要がある。

[0014]

20 [実施例]以下本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何等限定されるものではない。なお実施例中の部は重量部を意味する。

#### 非晶性ポリカーボネートジオールの合成例(1)

攪拌機、温度計、分留塔、真空ポンプを備えた反応器に、1, 5-ベンタンジオール 416部(4. 0モル)および1, 6-ヘキサンジオール 472部(4. 0モル)を加え、70~80°Cで金属ナトリウム 1. 84部(0. 08モル)を攪拌下に添加した。ナトリウムが完全に反応した後、472部(8. 0モル)のジエチルカーボネートを導入した。反応温度を59~100°Cに上昇させるとエタノールを溜出し始めた。徐々に温度を上昇させ、約6時間で160°Cとした。この間約10%のジエチルカーボネートを含むエタノールが溜出した。その後、さらに反応器の圧力を10mmHg以下とし、強攪拌下200°Cにて4時間反応させた。生成したポリマーは、冷却後ジクロロメタンに溶解させ、希酸で中和した後、水洗を数回繰り返し、無水硫酸ナトリウムで脱水してから、溶媒を蒸留除去し、さらに2~3mmHg、140°Cで数時間乾燥させた。得られた非晶性ポリカーボネートジオール(以下C5, 6-PCDLと略記する。)の数平均分子量は2000であった。

#### 非晶性ポリカーボネートジオールの合成例(2)

1, 5-ベンタンジオールに変えて、1, 4-ブantanジオール 360部(4. 0モル)を用いて、合成例(1)と同様にして非晶性ポリカーボネートジオール(以下C4, 6-CDLと略記)を得た。該C4, 6-PCDLの数平均分子量は2000であった。

#### 非晶性ポリカーボネートジオールの合成例(3)

1, 6-ヘキサンジオールに変えて、1, 4-ブantanジオール 360部(4. 0モル)を用いて、合成例

(1) と同様にして、非晶性ポリカーボネートジオール（以下C 4, 5-P C D Lと略記）を得た。該C 4, 5-P C D Lの数平均分子量は2 0 0 0であった。

## 【0 0 1 5】

【実施例1】上記のC 5, 6-P C D L（分子量2 0 0 0）5 0 0 部、ヘキサメチレンジイソシアネート（H D I）1 2 6 部、トリエチルアミンでカルボキシル基を中心としたジメチロールプロピオン酸5 8. 5 部、メチルエチルケトン（M E K）1 0 2 7 部を還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれ、8 0 °Cにて4 時間ウレタン化反応を行い、NCO末端のプレポリマー溶液を得た。該プレポリマー溶液を7 部のドデシルベンゼンスルフォン酸ソーダ（N a - D B S）を溶解し、3 0 °Cに温度設定した1 5 7 8 部の蒸留水に、攪拌しながら徐々に添加してプレポリマー溶液のエマルジョンを作製した。その後鎖延長剤としてイソフォロンジアミン（I P D A）の2 0 %水溶液1 0 6. 5 部を3 0 分かけて添加した後、温度を4 0 °Cに昇温し、1 時間反応させて高分子量化を行った。減圧下にM E Kを除去して固形分3 0 %のポリウレタンエマルジョン（1）を得た。該エマルジョンを3 日間放置した後成膜して1 2 0 °C×2 0 分の熱処理をして得たフィルムの強伸度を室温、と-2 0 °Cの測定雰囲気下で測定した。得られた結果を表1に示す。

## 【0 0 1 6】

【実施例2～3】表1に示す組成で、非晶性ポリカーボネートジオールを、C 4, 5-P C D LあるいはC 4, 6-P C D Lに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンエマルジョン（2）、（3）を得、これらのエマルジョンを実施例1と同様に成膜して得たフィルムの強伸度を実施例1と同様にして測定した。得られた結果を表1に示す。

## 【0 0 1 7】

【比較例1】表1に示す組成にて、ポリカーボネートジオールをC 6-P C D L（東亜合成（株）性カルボジオールD-2 0 0 0）に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンエマルジョンを得た。該エマルジョンを実施例1と同様に成膜して得たフィルムの強伸度を実施例1と同様にして測定した。得られた結果を表1に示す。

## 【0 0 1 8】

【実施例4】直接紡糸法によって、0. 1 デニール（2 5 0 d/2 5 0 0 f）のP E T極細繊維を製造し、長さ5 m mに切断した。水中に分散せしめ抄造用スラリーとした。このスラリーを抄造し、目付け8 0 g/m<sup>2</sup>の不織ウェブを製造し7 5 デニール/3 6 フィラメントのP E T繊維からなる目付け5 0 g/m<sup>2</sup>の平織物の両面に上記不織ウェブを積層し、高速水流の噴射により三次元的に交絡一体化させた。高速水流は孔径0. 1 m mの直進流噴射ノズルから3 0 k g/c m<sup>2</sup>の圧力で噴射し

た。積層シートの表裏両面から、この操作を行い、目付量2 1 0 g/m<sup>2</sup>、厚さ0. 9 5 m m、見かけ密度0. 2 2 g/m<sup>2</sup>のシート状物を製造した。このシート状物を2 4 0 番のエメリーベーバーを用い、ベーバー速度7 0 0 m/minで表面をパフティングし、厚さ0. 9 m mとした。これに粘度6. 0 センチボイズでケン化度8 6 ~ 8 9 モル%のポリビニルアルコール（P V A）の1 8 %水溶液と実施例1で得られたポリウレタンエマルジョンを混合したP V A濃度6 %、ポリウレタンエマルジョン固体分濃度7 %からなる混合物に、前記工程で立毛させた不織シート状物を浸漬し、マングルで絞って混合物の含浸量をシート状物の2. 5 倍に合わせた後に、1 3 0 °Cのピンチテンターウェイ式熱風乾燥機で4 分加熱乾燥した。このシート状複合物を顕微鏡で観察すると立毛表面はP V Aが付着し、全く立毛が見られなかった。次いで、このシート状複合物を熱水中に投入し、P V Aを抽出し、よく水洗した後に乾燥してスエード調人工皮革を得た。このスエード調人工皮革の耐加水分解性、耐摩耗性を以下の方法で測定し評価した。その結果を表2に示す。

【0 0 1 9】耐摩耗性：平面摩耗試験機を用いて、荷重2. 5 k gにてテストし、表面層が摩耗し、中間層ができるまでの摩耗回数を測定した。

耐加水分解性：室温にて3 日間成膜後、1 2 0 °Cにて2 0 分熱処理したフィルムを、1 0 0 °Cの熱水中に3 0 分浸漬後、破断強度を測定し、浸漬前後の強度保持率により、次の判定基準にて表示した。

## 【0 0 2 0】

保持率が	8 5 %を越える	○
"	5 0 ~ 8 5	△
"	5 0 %未満	×

## 【0 0 2 1】

【比較例2～3】表3に示す組成で、分子量2 0 0 0のポリエーテルポリオール〔旭化成工業（株）製 P T M G〕、分子量2 0 0 0のポリエステルポリオール〔大日本インキ（株）製 ポリライトOD X - 6 6 8〕を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンエマルジョンを得た。これらのエマルジョンを用いて実施例4と同様にしてスエード調人工皮革を作製し、耐加水分解性、耐摩耗性を測定した。その結果を表2に示す。

## 【0 0 2 2】

【実施例5】表3に示す組成で、ジイソシアネートをイソフォロンジイソシアネート（I P D I）に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンエマルジョンを得た。該エマルジョンを用いて実施例4と同様にして、スエード調人工皮革を作製し、耐加水分解性、耐摩耗性を測定した。その結果を表3に示す。

## 【0 0 2 3】

【比較例4～6】表3に示す組成で、ポリオールをポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンエマルジ

7  
 ョンを得た。該エマルジョンを用いて実施例4と同様にして、スエード調人工皮革を作製し、耐加水分解性、耐摩耗性を測定した。その結果を表3に示す。

\* [0024]  
 【表1】

\*

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ジイソシアネート	HDI 126 部	HDI 126 部	HDI 126 部	HDI 126 部
ポリカーボネート ジオール	C <sub>5.6</sub> -PCDL 500 "	C <sub>4.5</sub> -PCDL 500 "	C <sub>4.6</sub> -PCDL 500 "	C <sub>6</sub> -PCDL 500 "
DMPA/ トリエチルアミン	58.5 "	58.5 "	58.5 "	58.5 "
M E K	1027"	1027"	1027"	1027"
鎮延長剤	IPDA 21.3 "	IPDA 21.3 "	IPDA 21.3 "	IPDA 21.3 "
乳化剤(Na-DBS)	7 "	7 "	7 "	7 "
フィルム 物性 室温	破断強度	460	515	520
	破断伸び(%)	930	850	840
	100% Modulus	19	20	20
-20 ℃	破断強度	290	370	380
	破断伸び(%)	450	420	410
	100% Modulus	43	50	55

【0025】

【表2】

	実施例4	比較例2	比較例3
ジイソシアネート	HD I 126 部	HD I 126 部	HD I 126 部
ポリオール ( $M_n = 2000$ )	C <sub>5,6</sub> -PCDL 500 "	ポリエーテルポリオール 500 "	ポリエステルポリオール 500 "
DMPA／トリエチルアミン	58.5 "	58.5 "	58.5 "
M E K	1027"	1027"	1027"
鎖 延 長 剤	IPDA 21.3 "	IPDA 21.3 "	IPDA 21.3 "
乳 化 剤 (Na-DBS)	7 "	7 "	7 "
耐 摩 耗 性 (回)	15,000	6,000	5,800
耐加水分解性 (強度保持率 (%))	○	△	×

【0026】

\* \* 【表3】

	実施例5	比較例4	比較例5
ジイソシアネート	IPDI 111 部	IPDI 111 部	IPDI 111 部
ポリオール ( $M_n = 2000$ )	C <sub>5,6</sub> -PCDL 500 "	ポリエーテルポリオール 500 "	ポリエステルポリオール 500 "
DMPA／トリエチルアミン	39 "	39 "	39 "
M E K	975 "	957 "	975 "
鎖 延 長 剤	水	水	水
乳 化 剤 (Na-DBS)	—	—	—
耐 摩 耗 性 (回)	16,000	5,500	5,300
耐加水分解性 (強度保持率 (%))	○	△	×

【0027】

【発明の効果】本発明の、ポリウレタンエマルジョンは、耐加水分解性、耐久性、柔軟性特に低温風合性に優

れた皮革を与えるものである。また、本発明のポリウレタンエマルジョンは、コーティング剤、接着剤、塗料用粗などに有用である。